Ueber die Entstehung des Humus.

Inaugural-Dissertation

vorgelegt der

Hohen philosophischen Fakultät

der

Grossherzoglichen Ludewigs-Universität zu Giessen

behufs Erwerbung des Doktorgrades

von

Stefan Benni.

Giessen.
1896.

Die durch Thaer begründete Humustheorie, d. h. diejenige Pflanzenernährungslehre, welche bis zu den vierziger Jahren unseres Jahrhunderts allgemein anerkannt wurde, betrachtete Humusreichthum und Fruchtbarkeit als beinahe identische Begriffe.

Das regelmässige Vorkommen bestimmter Mineralstoffe in den Pflanzen gab einigen Forschern Anlass, diese Stoffe als nothwendige Bestandtheile, also auch als Nährstoffe der Pflanze zu bezeichnen, im Gegensatz zu der früheren Ansicht, welche die Mineralstoffe, wegen der geringen Mengen, in denen sie in den Pflanzen vorkommen, für nutzlos hielt.

Die Lehre, dass zur Ernährung der Pflanze Bestandtheile des Bodens und der Luft zusammenwirken müssen, ist bereits von Tüll im Jahre 1733 aufgestellt worden.

„Kleine erdartige Theile", sagt er, „liefern die Pflanzennahrung, und Luft und Wasser dienen dazu, diese Theilchen aus dem Boden herauszuziehen."

Er wusste auch, dass die Fruchtbarkeit des Bodens sehr erhöht wird, wenn man ihn fein vertheilt der Einwirkung des Thaues und des Regens so lange aussetzt, bis er in ein feines Pulver zerfällt. Es ist dies ganz der Standpunkt der heutigen Wissenschaft, die ja auch meint, dass die Verwitterung des Bodens die Ursache seiner fortdauernden Fruchtbarkeit ist.

Duhamet verbreitete diese Ansicht Tüll's im Jahre 1754 weiter und betrachtete gleichfalls die Verwitterung als die

Bedingung, unter welcher jeder Boden ohne Dünger fruchtbar gemacht werden kann. Später jedoch änderte er diese Ansicht und erkannte auch dem Dünger eine heilsame Wirkung in dieser Hinsicht zu.

Die Lehren dieser beiden Forscher hat DE SAUSSURE zu einem Ganzen verknüpft und vervollständigt, er äussert sich über die Beziehung der Mineralbestandtheile des Bodens zur Ernährung der Pflanze folgendermaassen: „Verschiedene Schriftsteller haben angenommen, dass die mineralischen Substanzen, welche man in den Vegetabilien findet, darin nur zufällig vorkommen und durchaus nicht zu ihrer Existenz nothwendig seien, weil sie selbige nur in äusserst geringer Menge enthielten. Diese Meinung, vielleicht richtig in Hinsicht auf die Stoffe, welche nicht immer in der nämlichen Pflanze gefunden werden, ist indess nicht für die bewiesen, welche konstant darin vorkommen; ihre geringe Menge ist kein Zeichen ihrer Unnützlichkeit. Die in einem Thiere enthaltene Menge phosphorsaurer Kalkerde macht nicht einmal den fünften Theil seines Gewichts aus, Niemand zweifelt indessen, dass dieses Salz für den Bau seiner Knochen wesentlich sei. Man findet dieses Salz in den Aschen aller Pflanzen und wir haben keinen Grund zu behaupten, dass sie ohne dasselbe existiren können."

Im Jahre 1814 äusserte sich DAVY:

„Die chemische Wirkung der einfacheren Düngerarten, der Düngerarten, welche in kleinen Quantitäten wirken, wie der Gyps, die Alkalien und mehrere salinische Substanzen, war bis jetzt noch in tiefes Dunkel gehüllt. Die gewöhnlichere Meinung ist die, dass diese Substanzen auf die vegetabilische Oekonomie auf eben die Art wie Gewürze oder Reizmittel auf die thierische Oekonomie wirken und dass sie die gewöhnlichere Speise der Pflanzen nährender machen. Die Meinung scheint jedoch der Natur der Sache ungleich angemessener zu sein, dass sie wirklich einen Theil der Pflanzennahrung ausmachen und dass sie für die Pflanzenfaser diejenige Art von Stoffen hergeben, welche im thierischen Körper der Substanz der Knochen analog ist."

Und Sprengel sagte:

„Mit Gewissheit können wir dagegen annehmen, dass sie (die mineralischen Körper) allen Gewächsen auch zur wirklichen Nahrung dienen und zu ihrer chemischen Konstitution ebenso wesentlich erforderlich sind, als der Sauerstoff, Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff der organischen Düngermaterialien."

Diese Forscher haben zwar die Wichtigkeit der Mineralstoffe für die Ernährung der Pflanzen erkannt, sie wagten aber nicht, dem Humus seine Bedeutung als direkte Pflanzennahrung zu nehmen. Erst im Jahre 1840 scheiterte die Humustheorie vollständig mit dem Auftreten Liebig's, der zuerst darauf aufmerksam machte, dass der Humusreichthum des Bodens mehr eine Wirkung als eine Ursache seiner Fruchtbarkeit sei. Weiter behauptet er:

„Die Nahrungsmittel aller grünen Gewächse sind unorganische Mineralsubstanzen."

„Die Pflanze lebt von Kohlensäure, Ammoniak (Salpetersäure), Wasser, Phosphorsäure, Schwefelsäure, Kieselsäure, Kalk, Bittererde, Kali, Eisen; manche bedürfen Kochsalz."

Die weiteren experimentellen Forschungen bestätigten vollständig die Liebig'sche Theorie. Wiegmann und Polstorff versuchten die Beantwortung der von der Universität Göttingen gestellten Preisfrage, ob die sogen. unorganischen Elemente, welche in der Asche der Pflanze gefunden werden, auch dann in den Pflanzen sich finden, wenn sie ihnen nicht dargeboten werden, und ob jene Elemente so wesentliche Bestandtheile des vegetativen Organismus seien, dass dieser sie zu seiner völligen Ausbildung bedürfe. Sie kamen bei ihren synthetisch geführten Versuchen zu dem Schluss, dass das Wachsthum der Pflanzen sehr behindert und fast vollständig unterdrückt werde, sobald nicht eine gewisse Menge unorganischer Bestandtheile in löslichem Zustande im Boden sich befinde. Bei den Untersuchungen von Wiegmann und Polstorff wurden die Pflanzen zum Theil in ausgeglühten Platinspähnen, also vollständig aschenfreien Medien, zum Theil mit Zusatz verschiedener Mineralstoffe gezogen.

Schliesslich bestätigten die Liebig'sche Theorie in vollem Maasse die Wasserkulturen, d. i. die Aufzucht samenreifer Pflanzen in wässerigen Lösungen anorganischer Verbindungen unter Ausschluss von Humusverbindungen, welche bis in die neueste Zeit hinein ausgeführt wurden.

Nun drängte sich aber die Frage auf, in welcher Beziehung der Humusgehalt eines Bodens zu seiner Fruchtbarkeit stehe. Dass der Humus einen bedeutenden Einfluss auf die Pflanzenvegetation hat, ist eine Erfahrung, die noch älter als Thaer ist und von Niemand bezweifelt werden kann. Liebig selbst suchte schon diesen Einfluss auf die Pflanzenvegetation zu erklären; er behauptete, der Humus ernähre die Pflanze nicht dadurch, dass er in löslichem Zustande von derselben aufgenommen und als solcher assimilirt werde, sondern weil er eine langsame und andauernde Quelle von Kohlensäure darstelle, welche als Lösungsmittel gewisser für die Pflanze unentbehrlicher Bodenbestandtheile und auch als direktes Nahrungsmittel für die Pflanze wesentlich in Betracht komme, so lange sich im Boden Bedingungen zur Verwesung, also Feuchtigkeit und Zutritt der Luft, vorfinden.

Diese Eigenschaft des Humus, wie auch seine von König[1]) nachgewiesene Fähigkeit durch einen physikalischen Vorgang Ammoniak und kohlensaures Ammoniak zu binden, ferner die Eigenschaften den bindigen Boden lockerer, den lockeren bindiger zu machen und die Wasserkapacität des Bodens zu steigern, beruhen meist auf einer mechanischen Grundlage und sind allgemein anerkannte Thatsachen; es fehlt ihnen aber, besonders gilt dies für die erste von Liebig erkannte Eigenschaft, jegliche wissenschaftliche Erklärung; auch vermögen diese Thatsachen die physiologische Wirkung der Humusstoffe auf die Pflanzen nicht zu erklären: wenn es auch der Pflanze möglich ist in einem humusfreien Medium zu gedeihen, so ist es doch noch nicht ausgeschlossen, dass der Humus eine grosse physiologische Wirkung haben kann, abgesehen von den physikalischen Eigenschaften, durch welche der Humus im

[1]) Landw. Jahrbücher 1882. S. 1—56.

Stande ist, die Umsetzungen im Boden zu vermitteln und zu beschleunigen.

Ob die Humussubstanzen direkt als Nahrung der Pflanze oder nur als Vermittler der Umsetzung dienen können, und auf welchem Wege dies letztere ev. stattfindet, kann unzweifelhaft nur dann erforscht werden, wenn die chemischen Verbindungen, welche den Humuskomplex bilden, isolirt, untersucht, und wenn ihre Eigenschaften vollständig bekannt sein werden.

Der erste, der die Wichtigkeit der chemischen Erforschung des Humus erkannt und sich eingehender damit beschäftigt hat, war Mulder.[1]) Er ist der Meinung gewesen, dass die im Humus enthaltenen organischen Stoffe sehr mannigfaltig seien. Bei der Zersetzung gehen alle diese Stoffe in Kohlensäure, Wasser und Ammoniak über; bevor aber dieses letzte Stadium erreicht wird, bilden sie selbständige Stoffe von meistens brauner oder schwarzer Farbe. Die Beschaffenheit und Zusammensetzung der in dem bebauten Boden oder überhaupt in einem Boden, worin Pflanzen wachsen, vorkommenden Stoffe ist nach Mulder eine unendlich verschiedene, je nachdem sich Ueberreste von Pflanzen oder Thieren verschiedener Art, längere oder kürzere Zeit in dem Boden aufgehalten haben. Alle diese Stoffe, woraus sie auch entstanden sein mögen, zerfallen zuletzt, wie bereits erwähnt, in Kohlensäure, Wasser und Ammoniak. Mulder theilt sie im Allgemeinen in Ulmin- und Huminstoffe ein; unter Ulminstoffen versteht er die braunen, unter Huminstoffen — die schwarzen Humussubstanzen, wie sie sich bekanntlich in den höheren und tieferen Torfschichten finden. Diese beiden Gruppen zerfallen durch Einwirkung von Alkalien in einen unlöslichen oder indifferenten und einen löslichen oder saueren Theil, von denen jeder für sich die ursprüngliche Farbe beibehalten soll. Die braunen Stoffe bilden sich zuerst, und Mulder nennt ihre Entstehung den ersten Haltpunkt der organischen Zersetzung der Cellulose, sowie einer Reihe anderer organischer Substanzen. Aus den braunen ent-

[1]) Mulder, Chemie der Ackerkrume.

stehen dann weiter die schwarzen Stoffe, deren Bildung als zweiter Haltpunkt bezeichnet wird.

Bei der Entstehung der Ulminstoffe soll gleichzeitig eine Aufnahme von Sauerstoff und eine Entwickelung von Kohlensäure stattfinden. Die Ulminstoffe bilden sich vorzugsweise in trockener Umgebung und unter Zutritt der Luft, während die Huminstoffe hauptsächlich unter Wasser und bei Luftabschluss gebildet werden. Die beiden Säuren sind löslich in Alkalien und werden aus dieser Lösung durch Säuren, wie Schwefelsäure und Salzsäure niedergeschlagen. Die Ulminstoffe sollen sich von den Huminstoffen durch einen Mehrgehalt von zwei Molekülen Wasserstoff unterscheiden. Wenn sich eine von den genannten vier Substanzen in feuchtem Zustande mit einer in chemischer Thätigkeit begriffenen Substanz in Berührung befindet, so bildet sich unter Aufnahme von Sauerstoff eine neue Gruppe, eine Atomgruppirung, welche leichter in Wasser löslich ist als Ulminsäure oder Huminsäure und von Berzelius im Quellwasser gefunden wurde.

Dies ist nach Mulder ein dritter Haltpunkt in der Verschiebung der Theilchen der in Zersetzung begriffenen Stoffe. Diese ebenfalls braune Substanz führt den Namen Apokrensäure. Neben der Apokrensäure findet sich auch stets in grösserer oder geringerer Menge eine weisse gelatinöse Substanz, die Krensäure. Die beiden letztgenannten Säuren sollen von Berzelius nicht nur aus der Ackererde, sondern auch aus Ocker erhalten, wie auch auf künstlichem Wege dargestellt worden sein. *In statu nascendi* wird die Apokrensäure, welche Mulder in die Formel $C_{24} H_6 O_{12}$ fasst, in Krensäure umgewandelt, die die Formel $C_{24} H_{12} O_{16}$ tragen soll; es ist somit die Apokrensäure ein Oxydationsprodukt der Krensäure. Diese Säuren, wie auch ihre Salze finden sich aber im Boden nie frei von Ammoniak, Mulder betrachtet sie daher als Doppelsalze, bei denen das eine Glied Ammoniaksalz ist.

Dem Ulmin und der Ulminsäure giebt Mulder die Formel $C_{40} H_{14} O_{12}$; hierbei stützt er sich nicht nur auf eigne Analysen, sondern vergleicht sie auch mit den Resul-

tatenanderer Forscher, wie Stein,[1]) Hesse,[2]) Reichel,[3]) Hlasewetz, welche aus verschiedenen humifizirten Stoffen Ulmin und Ulminsäure dargestellt haben. Die Resultate aller dieser Forscher, obgleich in sehr weiten Grenzen schwankend, führen Mulder zur Aufstellung der genannten Formel C_{40} H_{14} O_{12}, wobei er die Ergebnisse anderer willkürlich modificirt, um aus allen dasselbe Endresultat ziehen zu können. Humin und Huminsäure sollen aus C_{40} H_{12} O_{12} bestehen, also H_2 weniger enthalten als Ulmin und Ulminsäure, eine Eigenschaft, die neben der Farbe der wesentliche Unterschied dieser beiden Gruppen von Substanzen ist. Der regelmässige Stickstoffgehalt dieser Stoffe, der sich, nach Mulder's eigenen Angaben, auch durch starkes Kochen mit Alkalien nicht austreiben lässt, wird nicht in das Molekül dieser Stoffe aufgenommen.

Mulder fasst seine Resultate der Studien über den natürlichen Humus in folgender Form zusammen:

1. Die allgemein im Pflanzenreiche vorkommenden Stoffe färben sich unter Aufnahme von Sauerstoff — und Abgabe von Kohlensäure im Boden braun und liefern eine Gruppe von Körpern, welche nach der Formel C_m H_n $_oO_n$ zusammengesetzt sind und aus einem in Alkalien löslichen und einem anderen in denselben unlöslichen Theile bestehen.

2. Bleiben sie länger diesen Bedingungen, unter welchen sie entstanden sind, unterworfen, so gehen sie unter Veränderung ihrer Farbe in eine dunkelbraune bis schwarze, in eine andere Gruppe von der Formel C_m H_n O_n über. Auch diese können durch Alkalien in einen löslichen und einen unlöslichen Theil getrennt werden.

3. Der in Alkalien lösliche Theil zeigt je nach seiner Abstammung eine verschiedene Beschaffenheit. Der wesentliche Charakter ist jedoch derselbe und es liegt kein Grund vor, eine grössere Verschiedenheit unter denselben anzunehmen, als zwischen den verschiedenen Zuckerarten be-

---

[1]) Ann. d. Pharm. Bd. 30.

[2]) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 109.

[3]) Reichel, Die Chinarinden und deren chemische Bestandtheile. Leipzig, 1856.

steht. Wie diese, enthalten auch die Humussäuren eine verschiedene Menge der Elemente des Wassers. Sie können nicht durch Trocknen auf eine und dieselbe Form $C_m H_n O_n$ gebracht werden, weshalb man ihre Zusammensetzung durch $C_m H_n O_n + {}_oHO$ ausdrückt.

4. In der Ackerkrume sind die Humuskörper zum Theil mit Basen verbunden. Ihre grosse Neigung, sich mit Ammoniak zu verbinden und die Hartnäckigkeit, mit welcher sie in dieser Verbindung das Ammoniak zurückhalten, muss als eine sehr wichtige Eigenschaft angesehen werden.

Aus Humin und Huminsäure bildet sich weiter unter dem Einflusse des Sauerstoffes eine andere braune Säure, welche auch künstlich dargestellt werden kann und die Zusammensetzung $C_{24} H_6 O_{12}$ hat. (Apokrensäure.) Sie ist aus den ersteren durch Aufnahme von O_6 entstanden. Aus dieser entsteht dann weiter unter dem Einflusse reduzirender Mittel eine dritte farblose Säure, $C_{24} H_{12} O_6$ (Krensäure), welche durch Oxydation wieder in $C_{24} H_6 O_{12}$ übergehen kann.

Schon am Anfang der Darstellung der Mulderschen Ansichten wurde erwähnt, dass er die Cellulose als Haupthumusbildner betrachtete. Genauer als Mulder untersuchte den Vertorfungsprocess der Pflanzensubstanz Ferdinand Senft.[1]) Nach seiner Auffassung werden zuerst die im Innern des Zellengewebes vorhandenen Säfte und weichen Substanzen in Gährung versetzt, vor allem die stickstoffhaltigen Proteïnsubstanzen (Eiweiss-, Kleber- und Käsestoff), aus denen unter Entwicklung von Schwefel- und auch wohl Phosphorwasserstoff Ammoniak entsteht, das nun wie ein Ferment wirkt und die stickstofffreien Zellsubstanzen (Zucker, Dextrin und Stärkemehl) zur Umwandlung in Humussäuren anregt; mit diesen verbindet es sich zu humussaurem Ammoniak. Weiter wird durch die Anschwellung dieser Gährungsproducte die Pflanzenhaut zerrissen, so dass ein Theil dieser Stoffe, namentlich Schwefelwasserstoff und Kohlensäure, entweicht, andrerseits aber auch atmosphärischer Sauerstoff in die Pflanze eindringt, während sowohl

[1]) Senft, Ueber Torf-, Humus- und Limonitbildung.

das soeben entstandene humussaure Ammoniak, wie auch die noch freien Gährungssäuren die an den Zellenwänden abgelagerten alkalischen Salze zersetzen und mit sich zu in Wasser leicht löslichen Salzen verbinden. Die vorher mit Alkalien verbundenen organischen Säuren (Aepfel-, Citronen-, Wein-, Gerbsäure) werden hierdurch frei und nun durch den eingedrungenen Sauerstoff ebenfalls nach und nach in Humussäure und Kohlensäure umgewandelt, wodurch das Zersetzungswerk der zuerst entstandenen Gährungsproducte vollendet wird. Alle die so entstandenen Gährungsproducte löst nun weiter das theils schon in der absterbenden Pflanze vorhandene, theils von aussen her mechanisch in sie eingedrungene Wasser auf und laugt sie allmälich so aus, dass von dem ehemaligen Körper nur das noch aus Pflanzenfaser bestehende und von erstarrter Kieselsäure oder unlöslichen Kalksalzen, Harzen oder Wachsen umhüllte Spiralgefäss und Zellengerippe übrig bleibt. Hiermit ist nach Senft der erste Akt der pflanzlichen Zersetzung, die Entfernung des Zelleninhalts und der Hülle der Pflanzenfaser, beendigt.

Die weitere Zersetzung des übriggebliebenen Holzfasergerippes wird durch die im ersten Akte entstandenen humussauren Flüssigkeiten eingeleitet, welche wie ein Ferment einwirken sollen. Diese Umwandlung geht nur langsam vor sich, weil der Sauerstoff durch die die Holzfaser umschliessenden Silicate und Harze verhindert ist, dieselbe anzugreifen. Durch Anziehung von Sauerstoff und unter Entwicklung von Wasser und Kohlensäure liefern die Holzfasern ein viel Kohlenstoff, weniger Wasserstoff und wenig Sauerstoff enthaltende Substanz, welche anfangs aus gelbbraunem Ulmin und später, bei weiterer Oxydation, aus dunkelbraunem Humin besteht. Am Schlusse der Umwandlung dieser Zellensubstanz ist also von dem Pflanzengerippe nur noch ein Gemisch von Ulmin und Humin und Spiralgefässfaser übrig. Dieses übriggebliebene Gemenge sinkt nun durch eigne Schwere zu Boden und wird durch die überstehende Wassersäule derart zusammengepresst, dass es eine filzige Masse bildet, wodurch viel Wärme frei wird. Durch diese wird die noch unverletzte Pflanzenfaser

so stark erhitzt, dass sie unter Entwicklung von kohlenwasserstoffhaltigen Gasen sich in eine kohlige Substanz verwandelt, welche äusserst gierig die eben erst sich entwickelnden Gase wieder in sich aufsaugt und zu kohlenwasserstoffreichen Substanzen, wie Harze und Bitume, verdichtet. Durch diese aufs Einzelne eingehende und hier in Kürze wiedergegebene Beschreibung des Vertorfungsprocesses bestätigt Senft die Muldersche Ansicht, dass die Cellulose (hier Holzfaser genannt) als Haupthumusbildner anzusehen ist.

Obgleich augenscheinlich die beiden letztgenannten Forscher von verschiedenen Gesichtspunkten ausgehen und verschiedene Themata behandeln, so kann doch der nichtssagende Ausdruck „Humification" mit vollkommener Berechtigung mit dem von Senft beschriebenen Vertorfungsprocess identificirt werden, da, nach dem, was man heute vom Humus, seiner Entstehung und Beschaffenheit weiss, er als verwesende Pflanzenmasse angesehen wird; also ist auch der Torf, so lange er nicht zu Pechtorf oder Torfkohle geworden ist, nichts anderes als Humus.

Auf die von ihm bei der Beschreibung des Vertorfungsprozesses erwähnten Gährungssäuren geht Senft bei der chemischen Charakterisirung des Torfes gar nicht ein. Er findet im Torfe Ulmin oder Humin, das Vorkommen dieser beiden Stoffe nebeneinander wird nicht erwähnt. Quellsäure wird auch angegeben, sie hat aber mit derjenigen von Mulder keine Aehnlichkeit. Nach Mulder ist das krensaure Kupfer grasgrün, nach Senft bräunlich und nur durch das Kupfersalz wird in beiden Fällen diese Säure charakterisirt.

Die Untersuchungen Detmer's[1]) führen zu Resultaten, die nicht wesentlich von denjenigen der vorhergenannten Forscher abweichen. Die Bildung des Torfes ist nach Detmer, ein Verwesungsprocess, zu dessen Einleitung Zutritt der Luft, Feuchtigkeit und Wärme erforderlich sind. Die Producte dieses Verwesungsprocesses werden bei fortschreitender Zersetzung relativ reicher an Asche, indem

[1]) Detmer, Bodenkunde.

sie immer mehr und mehr organische Substanz verlieren. Sie werden relativ stickstoffreicher, indem die stickstoffhaltigen Körper, die sich bilden, sehr schwer zersetzbar sind. Sie werden relativ reicher an Kohlenstoff, aber ärmer an Wasserstoff und Sauerstoff. In den tiefer liegenden Torfschichten schreitet die Zersetzung langsamer, als in den oberen fort, da dort die Luft, also eine der wichtigsten Bedingungen für die Humification, sich nicht mehr in so reichlicher Menge vorfindet. Als Material, welches der Verwesung unterliegt, nennt Detmer in erster Linie ebenfalls die Cellulose und stützt sich bei der Betrachtung des Humificationsprocesses lediglich auf die Zersetzung der Pflanzenfaser. Als Hauptproducte des Humificationsprocesses sind nach ihm Humin und Huminsäure anzusehen; beide Stoffe sollen in reinem Zustande keinen Stickstoff enthalten, wenngleich es dem Autor nicht gelungen ist, diese Körper vollständig stickstofffrei darzustellen. Die Huminsäure soll hiernach die Zusammensetzung $C_{60}\,H_{54}\,O_{27}$ haben. Die Existenz der Mulderschen Ulminstoffe d. i. Ulmin und Ulminsäure bezweifelt Detmer. Bei weiterer Oxydation der Huminsäure entstehen wahrscheinlich Apokren- und Krensäure.

Früh, der erfolgreich auf diesem Gebiete gearbeitet hat, wie auch Andere, Websky, Müller, Ebermeyer, König, Gustavson, von Seelhorst und Sitenski stimmen in der Auffassung der Entstehung des Humus mit den bisher genannten Forschern vollkommen überein. Es ist also die Ansicht, dass die Cellulose die humusliefernde Substanz ist, allgemein anerkannt, trotzdem es Niemand gelungen ist, Humus auf künstlichem Wege aus Cellulose darzustellen. Die Thatsache, dass durch Schmelzen mit Alkalien oder durch mehrstündiges Erhitzen im Oelbade über 200° (Hoppe-Seyler) die Cellulose eine braune Farbe annimmt, kann unmöglich einen Beweis dafür liefern, dass die Cellulose in Humus umgewandelt werden kann, denn nicht alles Braune ist Humus, und schliesslich ist es vollkommen ausgeschlossen, dass die eben erwähnten, so stark eingreifenden Processe im Boden, im Moor oder wo sich sonst Humus bildet, stattfinden können.

Entgegen der von Mulder (Senft, Früh u. A.) vertretenen Ansicht, welche, wie wir gesehen, die Humification als einen Oxydationsprocess betrachtet, meint Maercker,[1]) dass die Humuskörper als Producte der Verwesung und Fäulniss von abgestorbenen Pflanzenresten entstehen

a) durch Wasserentziehung bei Luftabschluss als dunkel gefärbte Producte (Schwarzfäule) nach der Formel $C_6H_{10}O_5 - H_2O = C_6H_8O_4 - H_2O = C_6H_6O_3 - H_2O = C_6H_4O_2 - H_2O = C_6H_2O - H_2O = C$, wodurch auch die relative Zunahme an Kohlenstoff gezeigt werden soll,

b) bei Luftzutritt unter Kohlensäureentwicklung als hell gefärbte Producte (Weissfäule).

Da aber bei der Humusbildung die sogenannte Schwarzfäule mehr in Betracht kommt, so stehen sich die Ansichten der älteren Forscher und diejenige von Maercker schroff gegenüber: der letztere lässt die Humifizirung bei Luftabschluss vor sich gehen, im Gegensatz zu den älteren Forschern, welche diesen Process direkt als eine Oxydation bezeichnen. Endlich entstehen Humuskörper nach Maercker auch noch als Producte einer Methangährung, eine Ansicht, mit der er sich an Dau, Crom, Lesquereux, Senft und Frémy anschliesst. Diese erblicken den Anfang der Torfbildung, welche, wie erwähnt, als identisch mit der Humusbildung anzusehen ist, ebenfalls in einer Art von Gährung. Frémy ging noch weiter und erblickte, sich auf van Tighem berufend, den Urheber dieser Gährung in dem *Bacillus amylobacter*.

Hoppe-Seyler hat durch seine Arbeit „Ueber die Gährung der Cellulose unter Bildung von Methan und Kohlensäure" mit vollkommener Sicherheit nachgewiesen, dass die Cellulose durch eine durch den *Bacillus amylobacter* eingeleitete Gährung, ohne jegliche Zwischenprodukte in gleiche Volumina von Methan und Kohlensäure gespalten wird.

Durch diese Thatsache verliert die Behauptung Maercker's, wie auch diejenige von Frémy ihre Berechtigung,

[1]) Vorlesungen über Agrikulturchemie a. d. Universität Halle. Winter-Semester 1895/96.

denn wird bei der Gährung der Cellulose, wie ersterer sagt, Methan gebildet, so können hierbei nach den Versuchen von Hoppe-Seyler keine Zwischenproducte, also auch kein Humus gebildet werden, da man bis jetzt, ausser dem *Bacillus amylobacter* und den rothen Schwefelbakterien, deren Existenz aber an die Gegenwart von Schwefel gebunden und deren Vorkommen an bestimmte Localitäten, die Moortümpel, beschränkt ist[1]), keine Organismen kennt, die im Stande wären, eine solche Gährung hervorzurufen.

Die Ansicht Frémy's ist schon deshalb zu verwerfen, weil er denselben Mikroorganismus, welcher ohne Zweifel die Cellulose ohne irgend welche Zwischenproducte in Methan und Kohlensäure umwandelt, auch als den Erzeuger einer Humusgährung ansehen will, aber nicht im Stande ist, Beweise für diese Ansicht zu liefern. Wenn eine Methangährung der Cellulose bei der Humifizirung pflanzlicher Substanzen stattfindet, so kann das nur ein Beweis dafür sein, dass die Cellulose absolut keinen Antheil an der Humusbildung hat.

Indessen hat aber noch Niemand, weder van Tighem noch Frémy, den *Bacillus amylobacter* mit Sicherheit im Torfe nachgewiesen.

Sitenski[2]), welcher in jüngster Zeit hierüber Versuche gemacht hat, sagt, er habe nie im Torfe Bakterien nachweisen können. Zu den Nährgelatinekulturen hat er nur frisch entnommene Torfproben benutzt, wobei er keine Bakterienkolonien erzielt hat. Nur auf misslungenen Kulturen stellten sich Schimmelpilzkolonien ein. In der sogenannten Moorerde und an faulenden Pflanzen hat er eine Spaltpilzart, meistens *Clostridium butiricum* vorgefunden, wobei er die Identität dieses Pilzes mit dem *Bacillus amylobacter* von van Tighem vollständig verkennt und das Erscheinen dieses Pilzes auf den Kulturen als Zufälligkeit betrachtet und deshalb den Standpunkt festhält, dass Bakterien beim Humifikationsprozess gar keine Rolle spielen.

---

[1]) Auch ist zu bemerken, dass diese rothen Schwefelbakterien ebenfalls die Methangährung hervorrufen, ohne Zwischenproducte zu hinterlassen.

[2]) Sitenski, Ueber die Torfmoore Böhmens. S. 7.

Es ist indessen schwer zu vermuthen, dass in gut angestellten Culturen immer dieselbe Zufälligkeit auftreten sollte. Nehmen wir also an, dass der Spaltpilz *Clostridium butiricum*, welcher auch *Bacillus butiricus* (nach PRAZMOWSKI) und *Bacillus amylobacter* (nach VAN TIGHEM) genannt wird, wirklich im Torfe vorkommt, wenn auch nur in der obersten Schichte desselben, in der sogenannten Moorerde, so wird dadurch meine oben erwähnte Vermuthung, dass die Cellulose kein Material zur Bildung des Humus liefert, wahrscheinlich gemacht. Noch mehr Bedeutung gewinnt sie dadurch, dass überall wo wir, Humifikationsprozesse zu vermuthen haben, sich der hier in Betracht kommende Bacillus einfindet. MAQUENNE[1]) war der erste, der den *Bacillus butiricus* im Ackerboden aufgefunden hat, weiter hat ihn auch DÉHÉRAIN ausserordentlich häufig im Ackerboden beobachtet. ZOPF nimmt ebenfalls an, dass dieser Pilz in keinem Culturboden fehlen darf, da ihm kein einziger Fall bekannt sei, in dem derselbe nicht nachweisbar sei.

Sonst findet sich der genannte Spaltpilz im Heustaub, in faulen Aufgüssen, Rübenschnitzelgruben u. s. w., und KRAMER[2]) berichtet, der Vergährungsvorgang der Cellulose durch diesen Bacillus finde regelmässig im Dünger statt. Aus dem eben Gesagten wäre also der Schluss zu ziehen, dass überall, wo sich bei Anwesenheit von Cellulose Humus bildet, sie an der Humusbildung keinen Antheil nehmen kann, weil sie durch den genannten Bacillus ohne Zwischenprodukte zu Methan und Kohlensäure vergoren wird. Nur in Bezug auf die Moor- und Torfbildungen würden für das Aufrechterhalten dieser Hypothese genügende Beweise fehlen, da uns nur die Untersuchungen von SITENSKI über die Anwesenheit des *Bacillus amylobacter* im Torfe einen Anhalt geben, wobei aber der Verfasser selbst bemerkt, dass die Keime dieses Bacillus möglicherweise zufällig in seine Kulturen gelangt waren.

---

[1]) Bull. soc. chim. 2. 39.

[2]) KRAMER, Bakteriologie in ihrer Anwendung auf die Landwirthschaft.

Dass dieser oder ein ähnlicher Vorgang auch in den Moor- und Torfbildungen stattfindet, beweist uns die Methanentwicklung, welche in jedem Moore und Torfe ausserordentlich lebhaft vor sich geht, wie auch eine nicht minder lebhafte Kohlensäureentwicklung, welche auch in jedem Kulturboden stattfindet und zwar um so intensiver auftritt, je reicher derselbe an Humus ist.

Einen weiteren Beweis für meine Ansicht liefert die relative Zunahme an Stickstoff und Asche im Verhältniss zu der Tiefe des Torfes. Dies wird aus umstehender Tafel ersichtlich.[1])

Die Menge des Stickstoffs im Torf kann unmöglich vermehrt werden, es muss also, damit diese relative Stickstoffzunahme ermöglicht werde, eine stickstofffreie Substanz schwinden.

Da nun aber die Zuckerarten, wie wir später sehen werden, vollständig humificirt werden, so kann diese Substanz nur die Cellulose sein, da die Pflanzensäuren hierbei nicht in Betracht kommen können. Die Möglichkeit, dass beim Zerfall der Eiweissstoffe der Stickstoff derselben durch die in Humus übergegangenen Stoffe gebunden wird und die übrigen Elemente auf irgend eine Weise entfernt werden, eine Ansicht, welche Senft vertritt, ist ausgeschlossen, da die Eiweissstoffe, was weiter unten bewiesen werden soll, vollständig humificirt werden und den stickstoffhaltigen Theil des Humus bilden.

Auch die Thatsache, dass thierische Leichen bei mangelhaftem Luftzutritt, wo also die Oxydation nur langsam vor sich gehen kann, Humus liefern, ist ein deutlicher Beweis dafür, dass zur Humusbildung keine Cellulose nothwendig ist.

Die zuletzt angeführten Beweise machen die Richtigkeit der Ansicht, dass die Cellulose der Moor- und Torfbildungen keine humusliefernde Substanz ist, zwar sehr wahrscheinlich, doch lässt sie sich nicht mit solcher Bestimmtheit aussprechen, wie wir das (s. oben S. 14) in

[1]) Die Torfproben zur Aufstellung dieser Tabellen wurden mir von Herrn Geh. Ob.-Reg.-Rath Kühn zur Verfügung gestellt, wofür ich mir erlaube auch an dieser Stelle meinen tiefgefühlten Dank abzustatten.

Name des Moores und Tiefe der Schichte.	Wasserfassende Kraft.	Stickstoff.	Asche.	Kieselsäure.	Eisen und Thonerde.	Phosphorsäure.	Kalk.
Teufelsmoor (Thüringen)							
obere Schichte	1773,7 %	0,418 %	0,815 %	0,226 %	0,294 %	0,072 %	0,135 %
mittlere Schichte	1585,0 „	0,461 „	0,971 „	0,340 „	0,226 „	0,029 „	0,125 „
unterste Schichte	1213,2 „	0,925 „	4,196 „	2,769 „	0,714 „	0,285 „	0,223 „
Rother Moor (Harz) [1].							
1—15 cm Tiefe	764,0 „	1,292 „	6,14 „	4,40 „	1,09 „	0,141 „	0,36 „
15—30 „ „	1110,5 „	0,975 „	2,76 „	1,306 „	0,506 „	0,077 „	0,146 „
30—45 „ „	1270,0 „	0,780 „	1,84 „	1,073 „	0,373 „	0,068 „	0,106 „
45—60 „ „	1080,0 „	0,804 „	1,47 „	0,82 „	0,42 „	0,032 „	0,16 „
60—75 „ „	1035,0 „	0,878 „	1,14 „	0,506 „	0,440 „	0,093 „	0,04 „
75—90 „ „	750,5 „	1,097 „	1,06 „	0,447 „	0,440 „	0,085 „	0,046 „
90—105 „ „	700,0 „	1,585 „	1,54 „	0,80 „	0,50 „	0,051 „	0,08 „
105—120 „ „	633,0 „	1,902 „	1,867 „	1,16 „	0,453 „	0,145 „	0,033 „
allertiefste Lage	635,0 „	2,170 „	2,76 „	1,46 „	0,77 „	0,128 „	0,06 „

[1]) Der hohe Aschen- wie Stickstoffgehalt der obersten Schichten des Rothen Moores sind auf Verunreinigungen durch angewehtem Staub und Sand zurückzuführen.

Hinsicht auf den Ackerboden konnten. Um für den Torf dieselbe Sicherheit zu erlangen, muss derselbe auf die in ihm vorkommenden Bakterien untersucht werden, denn ohne sie kann keine Gährung vor sich gehen (Pasteur).

Derartige Untersuchungen sind aber bis jetzt so gut wie gar nicht ausgeführt worden. Zopf untersuchte die rothen Schwefelbakterien der Moortümpel und hat nachgewiesen, dass dieselben eine Methangährung der Cellulose hervorrufen können und die letzten ähnlich wie der *Bacillus amylobacter* ohne Zwischenproducte spalten. Durch das massenhafte Vorkommen dieser Schwefelbakterien erklärt sich auch die ausserordentlich intensive Methanentwicklung in den Moortümpeln, wobei auch das damit verbundene schnelle Schwinden der Pflanzenfaser leicht zu beobachten ist.

Sonst hat sich nur noch Sitenski mit den Bakterien im Torfe beschäftigt, aber, wie schon erwähnt, mit Resultaten, die durch meine Untersuchungen keine Bestätigung finden.

Ich habe verschiedene Schichten des „rothen Moores" im Harz untersucht. Die frisch gestochenen Proben wurden in Würfel von 15 cm Seitenlänge geschnitten, wobei besonders darauf geachtet wurde, dass sich keine Risse bildeten, um das Eindringen fremder Keime zu verhindern; sodann wurden sie in entsprechenden, dichten Holzkästen nach dem Orte der Untersuchung gebracht. Aus der Mitte dieser Proben wurden mit einem ausgeglühten heissen Messer in einem möglichst keimfreien Raume kleine Proben herausgeschnitten und sogleich in vorbereitete sterilisirte Gläser gebracht. Die so vor dem Eindringen fremder Keime sichergestellten Torfstückchen wurden zu weiteren Untersuchungen benutzt. Die aus der Tiefe von 75—90 cm entnommene Probe habe ich zuerst auf Anaerobien in folgender Weise geprüft. 30 cm lange Reagenzgläser wurden bis zur Höhe von 20 cm mit Nährgelatine gefüllt. Diese Gläser wurden dann nach genügender Sterilisation durch Mischen mit dem zu untersuchenden Material geimpft. Es erfolgte eine Entwicklung nur an der Oberfläche der Gelatine, sonst war die ganze Gelatineschicht frei von jeglichen Kolonien. Hiermit war der Beweis erbracht, dass in der Tiefe von 75—90 cm keine anaerobischen Bakterien leben.

Auf Plattenkulturen erhielt ich aus einem Gramm feuchter Torfmasse 650 Kolonien einer Hefeart, deren Zellen aber zu Fäden auswachsen können, welche Fäden ihrerseits wieder Zellen abschnüren. Diese Hefe bildet weisse, erhabene Kolonien, die nach 2—3 Tagen die Gelatine peptonisiren. Weiter entwickelten sich, wenn auch viel spärlicher, noch einige Kolonien einer anderen Hefeart, welche einen rothen Farbstoff abscheidet und die Gelatine nicht peptonisirt. Eine Fadenbildung konnte ich bei dieser Art nicht beobachten. Eine dritte Hefeart, deren Kolonien aber sehr vereinzelt und erst nach längerer Zeit zum Vorschein kamen, bildete grössere, warzige, weisse Kolonien, welche die Gelatine ebenfalls nicht verflüssigten. Die Fadenbildung war hier sehr stark entwickelt. Sonst hatten die Plattenkulturen nur noch äusserst spärliche Kolonien einer Micrococcus-Art und einer Sarcinaform aufzuweisen. Die Kolonien des ersteren waren schneeweiss nnd erhaben, die Zellen der letzteren waren gross, mit sehr schön ausgebildeter Packetform, ihre Kolonien waren gelblich und verflüssigten die Gelatine nur schwach.

Allen diesen Mikroorganismen kann der geringen Zahl wegen, in welcher sie vorkommen, keine wichtige Rolle zuertheilt sein.

Nur die zuerst genannte Hefeart könnte möglicherweise einen Einfluss auf die Zersetzung der Pflanzensubstanz ausüben, wenngleich 650 Keime auf ein Gramm feuchter Torfmasse nicht sehr wesentlich sind. Ich untersuchte das physiologische Verhalten der Hefe gegen die Cellulose. Es hat sich herausgestellt, dass die Cellulose gar nicht angegriffen wird und auch nicht als Nahrung dienen kann. In einer Nährlösung, wo alle Nährstoffe in der Form von mineralischen Salzen gegeben waren und Traubenzucker durch reine Baumwollfasern ersetzt wurde, konnte gar keine Entwicklung konstatirt werden. Eine andere Probe, aus der Tiefe von 105—120 cm desselben Moores zeigte dieselben Hefearten, dieselben *Sarcina* und denselben *Micrococcus*, wie die obere Schichte, aber in bedeutend geringerer Menge. Dagegen trat hier eine Bakterie auf, welche, nach möglichst genauer Schätzung mittelst

des Zählapparates, circa $1^1/_2$ Millionen Keime in einem Gramm feuchter Torfmasse aufzuweisen hatte. Diese Bakterie peptonisirt die Gelatine stark. Entwickeln sich die Kolonien auf einer Plattenkultur sehr gedrängt, so neigt sie zur Artrosporenbildung und die Gelatine wird erst nach zwei Tagen vollständig verflüssigt. Entwickeln sich die Kolonien isolirt und nur an der Oberfläche, so wird die Gelatine gleich peptonisirt nnd die Bakterie pflanzt sich vegetativ fort, wobei sie Fäden von bis zu acht zusammenhängenden Zellen bildet.

Dieselbe Fadenbildung erhält man auch in einer wässerigen Nährstofflösung. Die Artrosporen sind kleiner als die vegetativen Zellen und hängen meistens zu je zwei zusammen.

In einer Nährstofflösung, in welcher Zucker durch Baumwollfasern oder reines Filtrirpapier ersetzt wird, entwickelt sich diese Bakterie ebenso gut, wie in einer zuckerhaltigen Lösung. Wird der Nährstofflösung weder Zucker, noch Cellulose zugesetzt, so tritt gar keine Entwicklung ein. Die Cellulose wird also durch die Wirkung dieser Bakterie gelöst und zur Nahrung verwendet, wobei aber die Cellulose, wie ich konstatirt habe, nicht zuerst in Zucker übergeführt wird; es liegt also die Wahrscheinlichkeit nahe, dass sie, ebenso wie durch den *Bacillus amylobacter*, direkt in gasförmige Producte gespalten wird.

Noch deutlicher wird das Aufzehren der Cellulose durch folgende Versuche gezeigt.

Breite Reagirgläser wurden nach genügender Sterilisation mit 40 cbcm einer Nährstofflösung, welcher 0,3 % Kalisalpeter, 0,3 % Calciumphosphat und 0,05 % Magnesiumsulphat enthielt, gefüllt. Dazu wurden gewogene Mengen von möglichst reinem und aschenfreiem Filtrirpapier (der Firma Schleicher und Schüll) gegeben. Nach abermaliger Sterilisation wurden die Gefässe geimpft, und zwar, um jede Peptonbeimischung zu vermeiden, von einer Agarkultur. Nach acht Tagen wurden die Gefässe geöffnet; ausser einer intensiven Trübung, welche durch die Entwicklung der Bakterie verursacht wurde, trat gar keine

Bräunung ein; am Rande der Flüssigkeit waren Gasblasen zu bemerken. Der Inhalt der Gläser wurde durch einen Asbestfilter unter der Saugpumpe filtrirt und gründlich gewaschen. Sodann wurde das auf dem Filter zurückgebliebene Papier mit dem Asbest in einen Tiegel gebracht, bei 100° getrocknet, gewogen, dann das Papier verbrannt, wieder gewogen und aus der Differenz die Menge des durch die Bakterien ungelösten Papiers bestimmt. Zwei parallel ausgeführte Versuche zeigten folgende Zahlen:

	I.	II.
Die ursprünglich gegebene Papiermenge	0,280 gr	0,362 gr
Tiegel mit Asbest und ungelöster Papiermenge	18,920 gr	19,174 gr
Tiegel nach der Verbrennung	18,622 gr	18,843 gr
Differenz	0,258 gr	0,331 gr
Folglich wurde an	0,280 gr	0,362 gr
	— 0,258 gr	— 0,331 gr
Cellulose gelöst	0,022 gr	0,031 gr

Die Menge der verbrauchten Cellulose wie im Versuch I, 0,022 gr, erscheint auf den ersten Blick gering, im Vergleich aber zu der dargebotenen Stickstoffmenge ist sie von Bedeutung. Die Formel KNO_3 enthält 13,86 % Stickstoff. 40 cbcm Nährstofflösung, welche 0,3 % Salpeter enthält, enthalten also 0,01663 gr Stickstoff. Nehmen wir nun an, was vollständig ausgeschlossen ist, dass der ganze Stickstoff verbraucht wurde, so würde trotz der für den Versuch sehr ungünstigen Annahme eine im Verhältniss zu dem Stickstoff doppelte Menge Cellulose verbraucht worden sein. Die Zahlen des Versuchs II stellen sich noch weit günstiger.

Wäre also nach den bisherigen Betrachtungen, wenn auch nicht mit voller Sicherheit nachgewiesen, so doch wenigstens mit grösster Wahrscheinlichkeit festgestellt, dass die Cellulose an der Bildung des Humus keinen Antheil hat, so können nur noch die Eiweissstoffe und die in den Pflanzen vorkommenden Kohlenhydrate ausser der Cellulose als Humusbildner in Betracht gezogen werden. Schon Stein[1]) und Mulder[2]) haben aus Zucker durch Kochen

[1]) Ann. d. Pharm. Bd. 30. S. 84.

[2]) Mulder, Chemie der Ackerkrume.

mit Säuren Humuskörper dargestellt; auch haben Conrad und Gutzeit[1]), wie auch Hoppe-Seyler dieselben Körper aus Zucker erhalten. Die bei der Behandlung des Zuckers mit Säuren entstehenden Körper stimmen in ihren Eigenschaften, wie auch in der Zusammensetzung mit den natürlich vorkommenden Humuskörpern überein; es würde also keinem Zweifel unterliegen, dass die Zuckerarten den Humus bilden, wenn ein solcher Process, welcher diese Humification des Zuckers hervorruft, im Torfe, im Ackerboden, überall, wo sich Humus bildet, nachzuweisen wäre. Eine Einwirkung, welche dem Kochen mit Säuren entsprechen würde, ist aber bei der Humusbildung kaum zu vermuthen.

Von dem Gesichtspunkte ausgehend, dass die Humification ein Oxydationsprocess sei, versuchte ich durch Einwirken oxydirender Mittel Zucker in Humus zu verwandeln. Wird eine mässig concentrirte Zuckerlösung mit einer verdünnten neutralen Kaliumpermanganatlösung versetzt, so wird das Kaliumpermanganat entfärbt und der Zucker färbt sich. Nach genügendem Zusatz des Oxydationsmittels gerinnt die jetzt braune Flüssigkeit. Wird die steife Masse umgerührt, so fallen dunkelbraune Flocken zu Boden und die darüberstehende Flüssigkeit bleibt vollständig klar. Nach dem Abfiltriren der letzteren und nach dem Trocknen der Masse erhält sie ein schwarzes, körniges Aussehen und zeigt, wie durch Zahlen dargethan werden soll, denselben Procentgehalt an Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff wie das von Hoppe-Seyler u. a. aus Zucker durch Kochen mit Säuren dargestellte *Humin*. Auf die gleiche Weise Huminsäure darzustellen, ist schwieriger, weil sie leicht bei dieser Behandlung in die unlösliche Modification, das Humin, übergeht; zu diesem Zwecke nimmt man am besten eine verdünnte, circa 0,25 % alkalische Kaliumpermanganatlösung, damit die gebildete Huminsäure in Lösung erhalten bleibe, und setzt dieselbe nur langsam der Zuckerlösung zu, um einen Ueberschuss des Oxydationsmittels zu vermeiden. Die Flüssigkeit nimmt

[1]) Conrad und Gutzeit, Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. Bd. XIX. S. 2844.

zuletzt eine ganz dunkelbraune Farbe an; ist dieser Zustand erreicht, so fällt man die Huminsäure mit möglichst wenig Salzsäure, da ein Ueberschuss von Salzsäure die Rückbildung der Huminsäure, aber nur der frisch gefällten, in Zucker bewirkt, und filtrirt die überstehende Flüssigkeit ab, ohne dass der Niederschlag sich vollständig zu Boden gesetzt hat. Die so gewonnene Huminsäure darf nicht in feuchtem Zustande an der Luft stehen gelassen, auch nicht bei höherer Temperatur getrocknet werden, weil sie dabei sehr leicht in Humin übergeht. Das Trocknen des Präparates muss über Schwefelsäure geschehen. Die auf die beschriebene Weise aus Zucker hergestellte Huminsäure ist in ihren Eigenschaften, wie in ihrem Aussehen derjenigen, die man aus Torf, Braunkohle, Ackererde u. s. w. gewinnt, vollständig gleich bis auf den in den natürlich vorkommenden Huminsäuren regelmässig vorhandenen Stickstoff. Sie stellt eine schwarze, körnige, in der Bruchfläche glänzende Masse dar, die sich in Alkalien mit dunkelbrauner Farbe löst; die Lösung giebt mit Kalk-, Baryt-, Kupfer- und Bleisalzen voluminöse Niederschläge. Der Procentgehalt an Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff stimmt mit demjenigen von ebenso wie auch mit demjenigen der durch Kochen mit Säuren dargestellten Humin-Präparate überein; es ist dies aus folgender Tabelle ersichtlich.

	H.	C.
Gemisch von Humin und Huminsäure (nach Conrad und Gutzeit) aus Zucker durch Kochen mit Säuren erhalten	3,7—4,6 %	62,3—66,5 %
Humin, ebenso dargestellt (nach Hoppe-Seyler)	4,64 %	63,88 %
Huminsäure (Hoppe- Seyler)	4,73 %	64,39 %
Humin und Huminsäure, durch Oxydiren des Zuckers mit Kaliumpermanganat dargestellt	3,78 %	64,41 %

Aus diesen Zahlen ersehen wir, dass der Unterschied zwischen meinem, durch Oxydation, und den andern, durch Kochen mit Säuren, erhaltenen Präparaten nicht grösser ist, als der zwischen den auf dieselbe Weise gewonnenen

Präparaten. Nur die hier nicht angeführten Mulder'schen Resultate zeigen einen wesentlich höheren Kohlenstoffgehalt (68 %), ein Umstand, der seine Ursache darin findet, dass Mulder seine Präparate bei einer Temperatur von über 140° getrocknet hat; dabei erfahren diese Substanzen sicherlich eine weitere Umwandlung. Aus den letzten Untersuchungen ersehen wir also, dass die Zuckerarten, wie Dextrose, Lävulose, Milchzucker, welche alle der besprochenen Reaktion unterliegen, durch eine schwache Oxydation in Humus umgewandelt werden können. Dieser Process findet mit Sicherheit in jedem Kulturboden, wie auch in jedem Moor, bis zur Tiefe von über ein Meter statt, da wir, wie schon erwähnt, in dieser Tiefe nur ausgesprochene aerobische Bakterien vorfinden, welche auf einen genügenden Luftzutritt hinweisen. Es wäre hiermit auch zugleich bewiesen, dass der Humificationsprocess eine Oxydation ist.

Doch auch aus Glycuronsäure und Gerbsäuren erhält man durch Kochen mit Salzsäure ebenfalls Huminsubstanzen, welche den Eigenschaften wie der Zusammensetzung nach mit denjenigen aus Kohlenhydraten übereinstimmen. Auch durch Einkochen wässeriger Pflanzenauszüge, welche Gerbsäuren enthalten, auf ein kleines Volumen erhält man Huminsubstanzen, welche „Gerbstoffrothe" genannt werden. Wird zur eingedickten Flüssigkeit viel Wasser zugesetzt, so erhält man einen rothbraunen Niederschlag, welcher in Wasser unlöslich ist, in Alkohol theilweise oder vollständig gelöst wird, wie auch in verdünnter Alkalilauge.

Diese Stoffe, welche von Stähelin und Hofstetter[1]) auch „Phlobaphene" genannt wurden, wurden weiter von Hlasewetz[2]) und besonders von Rochleder[3]) genauer untersucht. Die Resultate des letzteren werden auch von Grabowski, Pfaundler, Rembold und G. Lange und Hoppe-Seyler bestätigt. Die Zusammensetzung der Rothe

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 51. S. 563.

[2]) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 79. S. 5148.

[3]) Sitzungsber. d. Wien. Akad. d. Wissensch. Nov. 1866. Chem. Zentralblatt. 1867. S. 513.

ist schwankend, aber nicht wesentlich verschieden von den Huminstoffen des Torfes und des Ackerbodens. Der Procentgehalt an Kohlenstoff beträgt 60,27—62,57 %, an Wasserstoff 4,17—4,74 %. Wir sehen also, dass sich Huminstoffe nicht nur aus Kohlenhydraten, sondern auch aus Pflanzensäuren bilden können, und wir können demnach die sogenannten stickstofffreien Extraktstoffe als humusliefernde Substanzen betrachten.

Ferner gehören zu den letzteren auch die Eiweissstoffe; dadurch erklärt sich der regelmässige Stickstoffgehalt der natürlichen Humusstoffe und dadurch wird auch die jetzt herrschende, von Mulder und Dettmer begründete Anschauung, dass die Humusstoffe in reinem Zustande stickstofffrei sind, hinfällig.

Behandelt man ein thierisches oder pflanzliches Eiweiss mit einer Kaliumpermanganatlösung, so erhält man nach Zusatz von etwas Salzsäure einen dunkelbraunen, flockigen Niederschlag, welcher nach dem Abfiltriren und Trocknen eine schwarze, körnige, an der Bruchfläche glänzende Masse darstellt. Auch die Eigenschaften eines solchen Präparates unterscheiden sich keineswegs von denjenigen der aus Zucker erhaltenen oder der natürlich vorkommenden Huminsubstanzen. Aus dem Eiweiss erhält man ebenfalls einen löslichen und einen unlöslichen Theil. Die Eiweisshuminstoffe unterscheiden sich aber von den aus Zucker erhaltenen durch ihren Stickstoffgehalt und durch eine verhältnissmässig geringe Kohlenstoffmenge. Zur Darstellung der Eiweisshuminstoffe benutzte ich Blutfibrin, welches ich aus Blutfasern durch Kneten unter fortwährendem Wasserwechsel und durch nachheriges Entwässern mittels Alkohol mit nachfolgendem Trocknen bei 100° erhalten habe. Zu 5 gr fein zerriebenem Fibrin wurde 1 Liter $^1/_2$ prozentige, sehr schwach alkalische Kaliumpermanganatlösung gegeben. Nach 20 Stunden wurde die entstandene Huminsäure von dem Humin abfiltrirt und mit Säure gefällt. Ich erhielt hierbei 1,95 gr Huminsäure. Die Zusammensetzung des Humins wie der Huminsäure war vollkommen gleich. Die Substanzen enthielten 40,9 % Kohlenstoff, 7,4 % Wasserstoff und 12 % Stickstoff. Die Darstellung der Eiweiss-

huminsäure muss mit derselben Vorsicht vorgenommen werden, wie die der Zuckerhuminsäure, weil sie ebenfalls, wie die letztere, sehr leicht in das unlösliche Humin übergeht.

Stickstofffreie Extraktstoffe und Eiweissstoffe sind nun in jeder Pflanze enthalten. Da aus diesen beiden Substanzgruppen durch denselben Oxydationsprocess sich Huminstoffe bilden, welche ein vollkommen gleiches Verhalten zeigen, so ist es klar, dass die natürlichen Huminstoffe ein Gemisch von Oxydationsproducten des grössten Theiles der stickstofffreien Extraktstoffe und der Eiweissstoffe sind. Deshalb finden wir auch in den natürlichen Huminstoffen einen wechselnden Stickstoffgehalt, je nach den Eiweissstoffen (welche ja ebenfalls in ihrem Stickstoffgehalt verschieden sind) und je nach dem Verhältniss der stickstofffreien Extraktstoffe zu den Proteïnstoffen in den Pflanzen, aus welchen sie entstanden sind. Die Zusammensetzung der verschiedenen Humine und Huminsäuren bietet einen Beweis des eben Gesagten. Es enthält:

	% C	% H	% N
Huminsäure aus Lehmboden	55,36	4,85	2,36
Huminsäure aus dunklem Rhöntorf	54,6	5,32	2,49
Huminsäure aus hellem holländischem Torf	54,0	5,5	2,6
Huminsäure aus hellem Rhöntorf	51,84	6,0	3,31
Huminsäure aus Braunkohle	52,56	5,6	0,62
Huminsäure, künstlich dargestellt aus gemahlenen Körnern der gelben Lupine	49,92	7,0	11,23
Huminsäure aus Fibrin	40,9	7,4	12,0
Huminsäure aus Zucker	64,41	3,78	—

Wir ersehen aus dieser Tabelle, dass beim Steigen des Stickstoffgehaltes der Kohlenstoffgehalt regelmässig sinkt, der Wasserstoffgehalt dagegen ebenfalls zunimmt. Diese Thatsache scheint mir ein Beweis dafür zu sein, dass die natürlichen Huminsubstanzen, sofern sie stickstoffhaltig sind, ein Gemisch der Eiweisshuminsubstanzen und derjenigen Substanzen darstellen, welche aus stickstofffreien Pflanzenstoffen entstanden sind. Je mehr Stickstoff ein Humin oder eine Huminsäure enthält, desto mehr nähert

sich ihr Kohlenstoffgehalt demjenigen der Eiweisshuminsubstanzen, und je stickstoffärmer ein Humin oder eine Huminsäure ist, desto mehr nähert sich ihr Kohlenstoffgehalt demjenigen der Zucker-, Glycuronsäure- und Gerbsäurehuminsubstanzen. Beim Wasserstoff ist das Verhältniss umgekehrt, da die Eiweisshuminsubstanzen mehr Wasserstoff enthalten als die stickstofffreien.

Die Richtigkeit des Vorstehenden angenommen darf man aber daraus nicht etwa folgern, dass man durch verschiedene Combinationen der beiden in der Tabelle zuletzt angeführten Huminsäuren dieselben Zahlen zu erhalten im Stande sein müsste, wie man sie durch die Analyse verschiedener natürlicher stickstoffhaltiger Huminsäuren erhält, denn nicht alle Eiweissstoffe sind in ihrer Zusammensetzung gleich, und der stickstofffreie Theil der natürlichen Huminsäure wird, wie wir gesehen haben, nicht nur aus Zucker gebildet.

Aehnlich wie der pflanzliche Humus verhält sich auch der thierische. Das Material, das mir bei diesen Untersuchungen zur Verfügung stand, war ein alter, aus beträchtlicher Tiefe ausgegrabener menschlicher Schädel. Die Oberfläche war stellenweise mit einer schwarzen, leicht zerreibbaren Masse bedeckt. Diese Masse löste sich in verdünnter Natronlauge mit dunkelbrauner Farbe vollständig auf. Nach Zusatz von Salzsäure bildete sich ein voluminöser Niederschlag, welcher beim Abfiltriren der überstehenden, vollkommen klaren Flüssigkeit und beim nachherigen Trocknen ein schwarzes, körniges Aussehen erhielt, genau wie es die aus Torf erhaltene Huminsäure zeigt. Diese Huminsäure hatte die Zusammensetzung: C 48,81 %; H 6,22 %; N 8,25 %. Im Innern desselben Schädels fand ich eine grössere Menge einer schwarzen, körnigen, glänzenden Masse, die von allen meinen Huminsäurepräparaten nicht zu unterscheiden war. Sie löste sich ebenfalls in verdünnter Natronlauge bis auf einige erdige Reste vollständig; durch Salzsäure wurde sie aus der alkalischen Lösung wieder gefällt. Das Verhalten der beiden Präparate gegen Kupfer-, Barium- und Bleisalze war dem der anderen künstlichen und pflanzlichen Huminsäuren

gleich. Die alkalische Lösung gab mit den genannten Salzen voluminöse Niederschläge. Die Zusammensetzung der zweiten, im Inneren des Schädels vorgefundenen Huminsäure weicht von derjenigen des ersten Präparates etwas ab, da jene wohl zweifellos aus dem Gehirn entstanden ist. Es beträgt der Kohlenstoff 52,32 %, der Wasserstoff 7,6 % und der Stickstoff 9,1 %.

Ehe ich die in dieser Arbeit gewonnenen Resultate zusammenfasse, will ich noch zuvor Einiges über die Darstellung und das chemische Verhalten der Huminstoffe sagen.

Die Darstellung der künstlichen und der thierischen Huminsäuren wurde schon bei ihrer Besprechung genügend erörtert. Aus Torf und Braunkohle wurde die Huminsäure auf folgende Weise erhalten:

Gemahlener Torf wird mit verdünnter Natronlauge (3—5 %) ausgelaugt und durch ein Kollirtuch filtrirt und die alkalische, dunkelbraune Flüssigkeit sodann in hohe Cylinder gebracht und mit Salzsäure versetzt. Der entstandene sehr voluminöse, flockige, dunkelbraune Niederschlag wird wiederholt gewaschen, indem man das über dem Niederschlag stehende Wasser abhebt und frisches Wasser aufgiesst, sodann kräftig mischt, den Niederschlag sich wieder setzen lässt und das Wasser wieder abhebt. Dieses Verfahren wird so lange fortgesetzt, bis das Waschwasser, welches immer schwach sauer gehalten werden muss, vollständig klar bleibt. Darnach wird der Niederschlag in möglichst wenig Natronlauge wieder aufgelöst, durch ein Papierfilter filtrirt, gefällt und nochmals nach der oben beschriebenen Weise gewaschen. Dieser ganze Process wird drei Mal wiederholt, hiernach der Niederschlag abfiltrirt, so lange gewaschen, bis das Waschwasser mit Silbernitrat keine Chlorreaktion mehr giebt, und zuerst an der Luft, dann über Schwefelsäure getrocknet; sodann mit Alkohol so lange gewaschen, bis sich keine Färbung mehr zeigt. Nach

nochmaligem Trocknen über Schwefelsäure erhält man eine schwarze, körnige Masse mit glänzender Bruchfläche, die sich in Alkalien und kohlensauren Alkalien mit dunkelbrauner Farbe leicht löst; in sehr geringen Mengen auch in Karbolsäure und Eisessig, beim Erhitzen ebenfalls in Glycerin. Aus den alkalischen Lösungen wird diese Huminsäure durch Mineralsäuren vollständig klar als voluminöser, dunkelbrauner Niederschlag ausgefällt. Mit Kalk-, Barium-, Kupfer- und Bleisalzen giebt die alkalische Lösung entsprechende unlösliche huminsaure Salze, welche gleichfalls als flockiger Niederschlag ausgefällt werden.

Auch nach der dritten Fällung enthielt die Huminsäure geringe Procente von Asche. Den bisherigen Forschern ist es auch nicht gelungen, die Huminsäure vollständig aschefrei darzustellen und desshalb hielt sich VAN BEMMELEN zu der Aeusserung berechtigt, dass die Aschenbestandtheile zum Molekül der Huminsäure gehören. Wenn dem so wäre, so müsste der Aschengehalt immer in denselben Procentmengen vorkommen, was aber keineswegs der Fall ist. Wird eine Huminsäure bei der Darstellung öfters gelöst, gewaschen und wieder gefällt, so steigt anfangs der Aschengehalt, um dann rasch bis auf ein Minimum zu sinken. Eine Huminsäure, die ich genauer auf dieses Verhalten untersucht habe, enthielt

nach der	ersten	Fällung	4,96 %	Asche
„ „	zweiten	„	5,12 %	„
„ „	dritten	„	5,80 %	„
„ „	fünften	„	0,65 %	„

Gegen die Hypothese von VAN BEMMELEN spricht auch der Umstand, dass die Asche der Huminsäure, in welcher Menge sie auch vorkommt, alle Bestandtheile der Pflanzenasche enthält. Alle die in dieser Arbeit angeführten Huminsäurepräparate enthielten weniger als 1 % Asche, wir können also mit voller Sicherheit annehmen, dass die Asche nur eine Verunreinigung ist und nicht zum Huminsäuremolekül gehören kann. MULDER trennte von dem Humin und der Huminsäure das Ulmin und die Ulminsäure; die letzteren Körper sollen sich von den ersteren durch eine

hellere Farbe und einen höheren Wasserstoffgehalt unterscheiden. Obgleich Detmer dadurch, dass es ihm nie gelungen ist, Ulminsäure darzustellen, indirekt bewiesen hat, dass dieselbe nicht existirt, hat sich dennoch die Mulder'sche Auffassung bis auf den heutigen Tag erhalten. Meine Untersuchungen bestätigen die Vermuthung Detmer's. Die helle oder dunkle Farbe des Torfes rührt nicht daher, dass in dem hellen Ulmin und Ulminsäure und in dem dunklen Humin und Huminsäure vorhanden sei, wie Mulder glaubte, sie findet ihren Grund vielmehr in der Quantität des Humins und der Huminsäure und dem Verhältniss derselben zu den noch unvergohrenen Pflanzenfasern. Dies wird durch folgende Zahlen bewiesen:

	Huminsäure mit	% Asche
100 gr hellen Torfes aus der obersten Schichte eines Rhönmoores enthalten	5,69 gr	0,8 %
100 gr dunklen Torfes aus der untersten Schichte desselben Moores enthalten	16,03 gr	0,65 %
100 gr Braunhohle enthalten	19,50 gr	1,6 %.

Die Ursache der geringen Differenz zwischen dunklem Torf und Braunkohle liegt darin, dass bei der Braunkohle der grösste Theil der Huminsäure in Humin und dessen weitere Zersetzungsproducte übergegangen ist. Wird eine Huminsäurelösung mit einer genügenden Menge Kaliumpermanganatlösung versetzt, so wird die Huminsäure nach kurzer Zeit als unlösliches Humin ausgefällt, ein Beweis, dass die Huminsäure ein jüngeres Humificationsstadium als das Humin ist.

Erhitzt man Huminsäure im Vacuum oder in einem engen Röhrchen, so zerfällt dieselbe in flüchtige Producte, und reine Kohle bleibt zurück. Ein Theil der Zersetzungsproducte wird am vorderen Ende des Röhrchens wieder niedergeschlagen, ein anderer entweicht als Gas. Die entweichenden Gase wie auch der destillirbare Theil reagiren sauer. Es wäre nicht ausgeschlossen, dass ein ähnlicher Zerfall durch andere Einflüsse als das Erhitzen verursacht, im Verlauf grosser Zeiträume vor sich gehen könnte.

Ausser dem Humin und der Huminsäure enthält jeder natürliche Humus noch in grösserer Menge eine Säure, die in Alkohol wie in Alkalien löslich ist und keinen Stickstoff enthält. Man erhält sie entweder durch direktes Ausziehen des Torfes mit Alkohol, wobei man aber auch verschiedene Harze und Wachse in Lösung bringt, oder man gewinnt sie bei der Darstellung der Huminsäure. Nachdem die Huminsäure aus der alkalischen Lösung gefällt und genügend mit Wasser gewaschen worden ist, wird sie mit Alkohol ausgezogen, wobei der letztere eine tiefbraune Farbe annimmt. Von der alkoholischen Flüssigkeit wird dann der Alkohol abdestillirt, bis die Säure eine fast schwarze syrupartige Masse bildet. Nach Zusatz von viel Wasser fällt die Säure als feines braunes Pulver nieder. Jede Huminsäure geht beim Schmelzen in diese Modification über.

Hoppe-Seyler nennt diese Substanz Hymatomelansäure. Seine Darstellung dieser Säure weicht aber von der meinigen dadurch ab, dass er die Säure aus der eingedickten alkoholischen Lösung nicht mit Wasser ausfällt, sondern sie bis zur Trockenheit eindampft. Das nachherige Reinigen der Substanz muss natürlich in beiden Fällen in derselben Weise vorgenommen werden.

Da sich in der natürlichen Hymatomelansäure Harze, Wachse und Fette beigemengt vorfinden, so wird die Hymatomelansäure nach dem Fällen und Abfiltriren der überstehenden Flüssigkeit mit Aether und Benzol gewaschen. Die Hymatomelansäure ist in Alkohol und Alkalien leicht löslich. Aus der alkalischen Lösung wird sie durch Mineralsäuren, ähnlich wie die Huminsäure, als dunkelbrauner, flockiger Niederschlag gefällt. Kalk-, Baryt-, Kupfer- und Bleisalze erzeugen in der alkalischen Lösung ebenfalls Niederschläge. Lässt man eine alkoholische Hymatomelansäurelösung längere Zeit stehen, so geht die Hymatomelansäure in unlösliches Humin über. Ich habe grössere Mengen verschiedener Hymatomelansäuren, die ich aus hellem und dunklem Torf und Braunkohle dargestellt habe, in Literkolben mit engen Hälsen (um die Verdunstung des Alkohols möglichst zu verhindern) und unverpfropft (um den Zutritt

von Luft zu ermöglichen) bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach sieben Wochen war in allen drei Kolben ein feinpulveriger, dunkelbrauner, fast schwarzer Niederschlag entstanden und der überstehende Alkohol war vollständig klar.

Ausser den drei Hauptbestandttheilen: dem Humin, der Huminsäure und der Hymatomelansäure finden wir im Torf, wie auch in jedem anderen natürlichen Humus, geringe Mengen verschiedener Harze und Wachse, die alle in Aether und Benzol löslich sind. Ferner finden wir noch einige leicht zersetzbare, in Wasser lösliche Säuren, die als Producte des letzten Zersetzungsstadiums des Humins, wo es in reinen Kohlenstoff und flüchtige Säuren zerfällt, anzusehen sind. Ueber diese zuletzt genannten Säuren fehlen uns bis jetzt exakte Untersuchungen. Da die Mulder'schen Kren- und Apokrensäuren, von denen schon die Rede war, nicht in jedem Torf zu constatiren sind, so können sie nicht als die letzten Zersetzungsstadien des Humins angesehen werden; auch sind sie sehr ungenau untersucht und beschrieben.

Nachdem wir nun die Hauptbestandtheile des Humus kennen gelernt haben und uns über die weiteren Bestandtheile, so weit es uns die bisherigen Untersuchungen erlauben, verständigt haben, können wir die Resultate über die Entstehung derselben in folgenden Punkten zusammenfassen:

1. Der Humificationsprocess ist eine langsame Oxydation.

2. Die humusliefernden Substanzen sind
   a) Eiweissstoffe thierischen wie pflanzlichen Ursprungs,
   b) Kohlenhydrate (ausgenommen die Cellulose) und einige Pflanzensäuren.

3. Die Cellulose ist als Quelle für die Methan- und Kohlensäureentwickelung, die bei jeder pflanzlichen Humusbildung intensiv vor sich geht, anzusehen.

4. Humus ist demnach ein Gemisch von Oxydationsprodukten der Eiweissstoffe, der Kohlenhydrate (ausser der Cellulose) und einiger Pflanzensäuren.

5. Das erste Oxydationsprodukt der humusliefernden Substanzen ist die Huminsäure. Die Eiweissstoffe liefern stickstoffhaltige Huminsäure, die Kohlenhydrate und Pflanzensäuren eine stickstofffreie. Beide Huminsäuren zeigen ein vollkommen gleiches Verhalten, desshalb sind sie, aus natürlichem Humus dargestellt, von einander nicht zu trennen. Hierauf ist auch das Schwanken des Stickstoffgehaltes der natürlichen Huminsäuren zurückzuführen. Der Stickstoffgehalt richtet sich nach dem Verhältnissstoffe der Eiweissstoffe zu den stickstofffreien humusliefernden Substanzen in den humificirenden Pflanzen oder Thieren.

6. Bei weiterer Oxydation geht die Eiweisshuminsäure direkt in unlösliches Humin über, die stickstofffreie Huminsäure wird zuerst in Hymatomelansäure umgewandelt, um erst dann in Humin überzugehen.

7. Das letzte Humificationsstadium ist der Zerfall des Humins in Kohlenstoff und flüchtige, in Wasser leicht lösliche Säuren.

Vita.

Als Sohn des Prokonsuls Hermann Benni bin ich, Stefan Benni, am 10. Oktober 1874 in Warschau geboren. Meine Schulbildung erhielt ich in der Stadt-Realschule in Riga und in der Stadt-Realschule in Dorpat, wo ich zu Ostern 1892 die Abiturientenprüfung bestand. Nach $1^1/_2$ Jahren, die ich der landwirthschaftlichen Praxis widmete, bezog ich die Universität Halle, wo ich im Oktober 1893 als Studirender der Landwirthschaft immatrikulirt wurde. Am Ende des Sommersemesters 1895 bestand ich die landwirthschaftliche Diplomprüfung. Während des Sommersemesters 1896 war ich als Studirender der Naturwissenschaften an der philosophischen Fakultät in Giessen inscribirt.

Während meiner Studienzeit habe ich die Vorlesungen der Herren Professoren Kühn, Maercker, Conrad, Pütz, Albert, Rümker, Rümelin, Friedberg, Grenacher, Frh. von Fritsch, Volhard, Kraus, Dorn, Haym, Erdmann, Naumann und Spengel gehört und im Chemischen Laboratorium bei Prof. Döbner und Prof. Volhard, im Landwirthschaftlichen Laboratorium bei Prof. Kühn und Prof. Albert, im Kryptogamischen Laboratorium bei Prof. Zopf und im Zoologischen Laboratorium bei Prof. Grenacher gearbeitet.

Allen meinen verehrten Lehrern erlaube ich mir auch an dieser Stelle meinen tiefgefühlten Dank auszusprechen. Zu ganz besonderem Danke fühle ich mich Herrn Geh. Ob.-Reg.-Rath Professor Dr. Julius Kühn gegenüber verpflichtet, in dessen Laboratorium ich meine Untersuchungen ausgeführt habe; sodann auch Herrn Professor Albrecht Thaer für seinen freundlichen Rat und Beistand.

Gebauer-Schwetschke'sche Buchdruckerei in Halle a. S